SYNTHÈSES
DE PHARMACIE
ET DE CHIMIE

PRÉSENTÉES ET SOUTENUES A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

pour obtenir le diplôme de

PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

le juillet 1868



PAR

L. MACHABEY

Né à Lure (Haute-Saône).

ACIDE ACÉTIQUE ET ACÉTATES.



PARIS.

E. THUNOT ET Ce, IMPRIMEURS DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE,
RUE RACINE, 26, PRÈS DE L'ODÉON.

1868

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE.

ADMINISTRATEURS.

MM. BUSSY, Directeur.
BUIGNET, Professeur titulaire.
CHATIN, Professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE.

M. CAVENTOU.

PROFESSEURS.

MM.	BUSSY.	Chimie inorganique.
	BERTHELOT.	Chimie organique.
	LECANU.	Pharmacie.
	CHEVALLIER.	Pharmacie.
	CHATIN.	Botanique.
	A. MILNE EDWARDS. .	Zoologie.
	N.	Toxicologie.
	BUIGNET.	Physique.
	PLANCHON.	Histoire naturelle des médicaments.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

MM. REGNAULD.
BOUCHARDAT.

AGRÉGÉS.

MM. LUTZ.
L. SOUBEIRAN.
RICHE.
BOUIS.

MM. GRASSI.
BAUDRIMONT.
DUCOM.

NOTA. *L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

PRÉPARATIONS.

PRODUITS DES LAURINÉES.

I. *Poudre de sassafras.*

Racine de sassafras. 250

II. *Eau distillée de cannelle.*

Cannelle de Ceylan. 250

III. *Teinture de cannelle.*

Cannelle de Ceylan en poudre demi-fine. 100
Alcool à 80°. 600

IV. *Huile camphrée.*

Camphre râpé. 50
Huile d'olive. 450

V. *Pommade de laurier.*

Feuilles récentes de laurier. . 250
Baies de laurier. 250
Axonge. 500

ACIDE ACÉTIQUE. — ACÉTATES.

I. *Vinaigre radical.*

Acétate de cuivre cristallisé. . 500

II. *Acide acétique cristallisable.*

Acétate de soude cristallisé. . 625
Acide sulfurique à 1,84. . . . 250

III. *Acétate de potasse.*

Carbonate de potasse pur. . . 250
Acide acétique à 1,03. 300

IV. *Acétate de zinc.*

Sulfate de zinc. 100
Carbonate de soude cristallisé. 110
Acide acétique à 1,03. 200

V. *Sous-acétate de plomb liquide.*

Acétate de plomb cristallisé. . 150
Litharge pure réduite en poudre. 50

SYNTHÈSES

DE PHARMACIE ET DE CHIMIE

PRÉSENTÉES ET SOUTENUES A L'ÉCOLE DE PHARMACIE.

ACIDE ACÉTIQUE ET ACÉTATES.

Si l'on fait passer de la vapeur d'alcool sur de la soude chauffée à 210° ou 220°, il y a dégagement d'hydrogène et formation d'acétate de soude

$$C^4H^6O^2 + NaO,HO = NaO,C^4H^3O^3 + 4H.$$

En présence de l'alcali, et par l'action de la chaleur, l'alcool a perdu deux équivalents d'hydrogène et s'est transformé en aldéhyde qui fixant deux équivalents d'oxygène, a produit de l'acide acétique.

L'acide acétique est donc un produit d'oxygénation de l'alcool. Ce dernier corps, à l'air et à la température ordinaire, n'éprouve aucun changement; mais si l'on élève la température en présence d'un alcali, comme nous l'avons vu plus haut, il s'oxyde en produisant une série de composés de plus en plus oxygénés. Certains corps, tels que le noir de platine, le ferment acétique, jouissent de la propriété de condenser l'oxygène et de le transmettre à l'alcool, et peuvent, à la température ordinaire, lui faire subir toutes ses transformations successives.

L'acide acétique pur est solide au-dessous de 16°; il présente alors l'aspect d'une masse blanche, cristalline; à 16° il est liquide, incolore, limpide, d'une saveur piquante et caustique; il brûle

énergiquement la peau en y produisant des ampoules. Il bout à 120° ; sa vapeur est inflammable et brûle avec une flamme bleue.

Il ne précipite pas l'albumine, mais il dissout un grand nombre de matières organiques, telles que le camphre, le gluten, les résines, les gommes-résines, la fibrine.

On peut obtenir aussi l'acide acétique à l'état anhydre ; on l'appelle alors anhydride acétique. C'est un liquide incolore, très-mobile, d'une odeur très-forte, analogue à celle de l'acide acétique hydraté, mais plus vive ; sa densité est 1,075 à 20°,5, c'est-à-dire égale à celle de l'acide acétique hydraté à son maximum de densité. Il bout à 137. L'anhydride acétique ne se mêle pas immédiatement avec l'eau ; lorsqu'on le verse dans ce liquide, il tombe au fond sous la forme de gouttelettes oléagineuses et ne s'y dissout que par l'agitation ou la chaleur. Sa formule est $C^8 H^6 O^6$.

On peut l'obtenir : 1° en traitant l'acétate de potasse par le chloroxyde de phosphore.

2° En faisant arriver goutte à goutte du perchlorure de phosphore sur de l'acétate de potasse fondu.

3° Par l'action du chlorure de soufre sur l'acétate de soude sec.

Lorsqu'il est monohydraté, sa formule est $C^4 H^3 O^3, HO$.

L'acide acétique peut se mêler à l'eau en toute proportion, et lorsque la quantité de celle ci ne dépasse pas une certaine limite, le mélange se contracte et la densité du mélange est plus grande que la densité moyenne de l'eau et de l'acide. Ainsi un poids égal d'eau et d'acide acétique a la même densité que l'acide acétique monohydraté. Cette propriété de l'acide acétique de se combiner avec l'eau, empêche de constater, au moyen du densimètre, l'état de concentration d'un acide donné. Pour déterminer la quantité d'eau contenue dans un acide acétique, il faut chercher sa capacité de saturation.

Si l'on fait passer de la vapeur d'acide acétique dans un tube chauffé au rouge, l'acide est décomposé, il y a production de différents gaz et d'un corps neutre, l'acétone.

L'acétone peut être considéré comme de l'aldéhyde, dont une molécule d'hydrogène a été remplacée par une molécule hydrocarbonée. Du reste, ce corps ressemble beaucoup à l'aldéhyde par

ses propriétés chimiques. Ainsi, il se combine avec les hyposulfites alcalins, et lorsqu'on le chauffe avec de l'acide chlorhydrique dans un tube scellé, il donne naissance à de l'éther méthylchlorhydrique et à de l'aldéhyde.

Le chlore de l'acide s'est emparé du radical méthyle, C^2H^3, pour former l'éther, et son hydrogène s'ajoutant à $C^4H^3O^2$, a constitué l'aldéhyde $C^4H^4O^2$.

L'acide acétique, soumis à l'action du chlore, sous l'influence de la lumière solaire, abandonne successivement trois équivalents d'hydrogène qui sont remplacés par du chlore. Le dernier terme de la réaction est l'acide chloracétique $C^4Cl^3O^3,HO$.
$C^4H^3O^3,HO + 6Cl = C^4Cl^3O^3,HO + 3CLH$.

Cette substitution du chlore à l'hydrogène ne change pas profondément les propriétés de l'acide acétique, et le nouveau produit donne des réactions semblables à celles du premier acide.

Si, par exemple, on chauffe de l'acétate de potasse avec un excès de potasse, l'acide acétique se dédouble en acide carbonique et en hydrogène protocarboné (préparation du formène).

Si l'on agit de même avec le chloracétate de potasse, il y a production d'acide carbonique et de chloroforme ; or, ce dernier corps n'est qu'un produit de la substitution du chlore à l'hydrogène dans le formène.

On peut même avec l'acide chloracétique reproduire l'acide acétique. C'est à M. Melsens qu'on doit cette réaction. Il a traité une dissolution aqueuse d'acide chloracétique par un amalgame de potassium. L'eau est décomposée, son hydrogène se substitue au chlore qui se combine au potassium pour former du chlorure de potassium, tandis que son oxygène se porte sur le potassium, et donne de la potasse qui s'unit à l'acide acétique régénéré et forme de l'acétate de potasse.

Je parlerai d'abord de la préparation de l'acide acétique pur, puis du vinaigre radical et de l'acide pyroligneux, et enfin du vinaigre et de ses différents modes de préparation.

Préparation de l'acide acétique pur.

On prend le liquide acétique très-étendu d'eau, obtenu par

l'oxydation de l'alcool, on le distille, puis on le sature à demi avec de la potasse; on obtient ainsi une dissolution de biacétate de potasse qu'on évapore à sec $KO,Ho\ (C^4H^3O^3)^2$.

On chauffe ce sel dans une cornue, il fond vers 148° et se décompose à 200°, en abandonnant à la distillation de l'acide acétique dans l'état de sa plus grande concentration.

On prépare encore l'acide acétique cristallisable en chauffant un mélange d'acétate de soude et d'acide sulfurique.

En chauffant dans une cornue, de l'acétate de cuivre cristallisé et recueillant les produits de la distillation, on obtient un liquide employé en pharmacie sous le nom de vinaigre radical et qui est de l'acide acétique mélangé d'acétone.

On appelle acide pyroligneux, un acide acétique obtenu par la distillation du bois. Le bois est formé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène; par l'action de la chaleur, ces éléments se séparent, pour se combiner ensuite et former une grande quantité de composés nouveaux parmi lesquels nous citerons l'acide acétique, l'alcool méthylique, des matières goudronneuses, des carbures d'hydrogène, de l'eau, etc.

Dans certaines contrées où le bois abonde, cette fabrication se fait d'une manière très-simple. Mais l'acide n'est pas purifié et est employé directement à la fabrication du pyrolignite de fer. Le bois fendu et coupé en tronçons de 30 centimètres de long est empilé dans un cylindre en tôle forte, placé dans un fourneau qu'on chauffe avec du menu bois. Ce cylindre est muni d'un ajutage à sa partie supérieure, auquel est adapté un tube en tôle, qui, traversant le mur de la fabrique, se continue à l'extérieur, protégé par un auvent. Les produits de la distillation, condensés par l'air, sont reçus dans un baquet, où se fait la séparation des matières goudronneuses tenues en suspension dans le liquide acétique.

Pour purifier cet acide on le sature par de la chaux ou de la craie.

L'acétate de chaux obtenu est transformé en acétate de soude au moyen du sulfate de soude. On purifie ce sel et l'on en retire l'acide acétique en le décomposant par l'acide sulfurique.

Vinaigre.—Lorsqu'on abandonne le vin à l'air dans certaines

conditions déterminées, son alcool s'oxyde et se transforme en acide acétique. Le produit obtenu est le vinaigre. Par extension, on a appelé vinaigre, l'acide acétique étendu d'eau, et le produit de la fermentation acétique de l'alcool faible.

Le vin est transformé en vinaigre par un procédé suivi à Orléans.

Dans un cellier dont la température est maintenue à 30° ou 35°, sont rangées des futailles, remplies aux deux tiers de vinaigre. On y ajoute 10 litres de vin ; au bout de huit jours on en ajoute autant, et l'on continue jusqu'à ce qu'on en ait mis 40 litres ; alors on soutire 40 litres de vinaigre et l'on recommence.

Il se forme à la surface du liquide dans les tonneaux une couche mince d'un mycoderme, appelé *mycoderma aceti*, auquel on attribue l'acétification du vin. D'après M. Pasteur, ce mycoderme s'empare de l'oxygène de l'air, et le transporte ensuite sur l'alcool.

Appliquant ses théories sur les fermentations, M. Pasteur a inventé un nouveau procédé d'acétification susceptible d'être appliqué industriellement ; voici dans quels termes il le décrit :

« Je sème le *mycoderma aceti*, ou fleur de vinaigre à la surface d'un liquide formé d'eau ordinaire contenant 2 pour 100 de son volume d'alcool et 1 pour 100 d'acide acétique provenant d'une opération précédente, et en outre quelques dix-millièmes de phosphates alcalins et terreux.

La petite plante se développe et recouvre bientôt la surface du liquide, sans qu'il y ait la moindre place vide. En même temps l'alcool s'acétifie. Dès que l'opération est bien en train, que la moitié par exemple de la quantité totale d'alcool employé à l'origine est transformée en acide acétique, on ajoute chaque jour de l'alcool par petites portions, ou du vin ou de la bière alcoolisée, jusqu'à ce que le liquide ait reçu assez d'alcool, pour marquer le titre commercial désiré. Tant que la plante peut provoquer l'acétification, on ajoute de l'alcool, lorsque son action commence à s'user, on laisse s'achever l'acétification de l'alcool qui reste dans le liquide. On soutire alors ce dernier, puis on met à part la plante qui, par le lavage, peut donner un liquide un peu acide et azoté capable de servir ultérieurement.

La cuve est alors mise de nouveau en travail. Il est indispensable de ne pas laisser la plante manquer d'alcool, parce que sa facilité de transport de l'oxygène s'appliquerait alors, d'une part à l'acide acétique qui se transformerait en eau et en acide carbonique, de l'autre à des principes volatils mal déterminés, dont la soustraction rend le vinaigre fade et sans arome. En outre, la plante détournée de son habitude d'acétification, n'y revient qu'avec une énergie beaucoup diminuée. Une autre précaution, non moins nécessaire, consiste à ne pas provoquer un trop grand développement de la plante; car son activité s'exalterait outre mesure, et l'acide acétique serait transformé partiellement en eau et en acide carbonique, lors même qu'il y aurait encore de l'alcool en dissolution dans le liquide. Une cuve d'un mètre carré de surface, renfermant 50 à 150 litres de liquide, fournit par jour l'équivalent de 5 à 6 litres de vinaigre. Un thermomètre donnant les dixièmes de degré, dont le réservoir plonge dans le liquide, et dont la tige sort de la cuve par un trou pratiqué dans le bouchon, permet de suivre avec facilité la marche de l'opération.

Citons encore le procédé allemand de MM. Wergeman et Schutzembach. Il consiste à faire couler lentement de l'eau alcoolisée par des trous très-petits auxquels sont adaptées des ficelles de 15 centimètres de long. Le liquide tombe dans un tonneau rempli de copeaux de hêtre.

L'acétification s'opère rapidement, parce que le liquide divisé présente une grande surface à l'air; mais ce procédé présente plusieurs inconvénients.

1° Il n'est pas applicable au vin ni à la bière en nature; 2° on perd une grande quantité de vinaigre et d'alcool par l'évaporation.

Essai du vinaigre.

Un bon vinaigre doit être limpide, d'un jaune fauve, d'une densité de 1,018 à 1,020, avoir une saveur acide, dépourvue d'âcreté et ne rendant pas les dents rugueuses au toucher de la langue, sature de 6 à 8 centièmes de carbonate de soude desséché. Il prend en se saturant une couleur malaga, et une odeur vineuse, sans mélange d'empyreume, il contient environ 2,50 de bitartrate de

potasse par 1,000. C'est à ces caractères qu'on distingue le vinaigre de vin de celui qui a été fabriqué avec l'acide acétique étendu d'eau.

Le vinaigre a été l'objet de nombreuses falsifications. Voici les principales avec les procédés employés pour les découvrir.

On y ajoute de l'eau ; mais cette fraude grossière se reconnaît au goût d'abord, puis en essayant combien de carbonate de potasse peuvent saturer 100 parties de ce vinaigre ; 100 parties de vinaigre pur saturent 10 parties de carbonate de potasse sec et pur. La diminution du poids de potasse saturé indique la quantité d'eau ajoutée.

Pour rendre la fraude moins apparente, les falsificateurs ont ajouté du piment, du poivre et des acides minéraux pour rendre au vinaigre son acidité.

Il est facile de reconnaître l'addition du piment et de toutes les substances âcres ajoutées au vinaigre. Il conserve sa saveur piquante, même après avoir été saturé par un alcali.

On doit à M. Payen un procédé facile pour reconnaître l'addition d'un acide minéral. On délaye dans un décilitre de vinaigre 1/2 gramme de fécule de pommes de terre, et l'on fait bouillir le mélange pendant 20 à 30 minutes. Si le vinaigre est pur, le mélange, après s'être refroidi, bleuit encore par l'iode; s'il renferme un acide minéral, la coloration par l'iode n'a pas lieu. Il est facile ensuite de reconnaître quel est l'acide employé. Les acides employés d'ordinaire sont les acides sulfurique, chlorhydrique et azotique.

Pour reconnaître l'acide sulfurique, on fait évaporer le vinaigre suspect au dixième de son volume; on ajoute de l'alcool à 95° et l'on filtre. La liqueur filtrée et étendue d'eau est traitée par l'azotate de baryte; il se forme un précipité blanc de sulfate de baryte, dans lequel on peut doser l'acide sulfurique. L'emploi de l'alcool a pour but d'éliminer les sulfates contenus naturellement dans le vinaigre. L'acide azotique sera décelé par la coloration jaune prise par des raclures de plume d'oie qu'on aura fait bouillir avec le vinaigre.

Pour reconnaître l'acide chlorhydrique, on distille le vinaigre, et le produit distillé est traité par le nitrate d'argent.

Le vinaigre peut contenir du cuivre, du plomb, provenant des vases dans lesquels il a séjourné, et de l'arsenic. On évapore le vinaigre en consistance sirupeuse, on ajoute de l'eau distillée, on filtre et l'on essaye la liqueur filtrée par les réactifs propres à ces métaux.

Acétates.—L'acide acétique se combine avec les bases et forme un grand nombre de sels. Je m'occuperai seulement ici de ceux qui sont employés en pharmacie.

Acétates de plomb.—L'acide acétique forme avec l'oxyde de plomb quatre combinaisons :

L'acétate neutre de plomb.	$Pb,O,C^4H^3O^3$
— sesquibasique de plomb.	$(PbO)^3(C^4H^3O^3)^2$
— tribasique de plomb.	$(PbO)^3C^4H^3O^3$
— sexbasique de plomb.	$(PbO)^6C^4H^3O^3$

L'acétate neutre de plomb se prépare en faisant agir de l'acide acétique sur de la litharge ou en exposant à l'air un mélange d'acide acétique et de plomb ; ce dernier, en présence de l'acide, absorbe l'oxygène de l'air et se transforme en oxyde de plomb ; celui-ci se combine à l'acide acétique, et en évaporant les liqueurs, on obtient des cristaux d'acétate neutre de plomb.

Ce sel donne naissance à tous les autres acétates de plomb. Ainsi chauffé au delà de 190°, il donne de l'acétate de plomb sesquibasique. Une dissolution d'acétate neutre de plomb, que l'on fait bouillir avec un poids de litharge égal à celui que renferme l'acétate neutre, laisse cristalliser de l'acétate de plomb tribasique sous la forme de longues aiguilles soyeuses. Cette même dissolution, versée dans un excès d'ammoniaque, donne un précipité blanc insoluble d'acétate de plomb sexbasique.

Cette propriété que possède une dissolution d'acétate neutre de plomb, de dissoudre de nouvelles quantités d'oxyde de plomb, explique la réaction de ce sel avec l'ammoniaque.

Si l'on verse de l'ammoniaque en petite quantité dans une dissolution d'acétate neutre de plomb, il se forme un précipité blanc qui se dissout immédiatement en formant un acétate basique.

En continuant ainsi à ajouter de l'ammoniaque, les différents acétates cités plus haut se forment successivement, et l'on obtient enfin un précipité blanc insoluble d'acétate de plomb sexbasique.

On emploie en médecine, sous le nom d'extrait de Saturne, une dissolution d'acétate sesquibasique et tribasique de plomb, que l'on prépare en faisant digérer 1 partie de litharge et 2 parties d'acétate neutre de plomb dans 3 1/2 parties d'eau.

Les dissolutions de sous-acétate de plomb ont une réaction alcaline très-marquée. L'acide carbonique en précipite du plomb à l'état de carbonate, et les transforme en acétates neutres. C'est sur cette réaction qu'est fondée la préparation de la céruse par le procédé français.

Acétates de cuivre. — L'acide acétique se combine avec le bioxyde de cuivre et forme quatre sels :

Acétate neutre de cuivre.	$CuO,C^4H^3O^3$
— sesquibasique de cuivre.	$(CuO)^3(C^4H^3O^3)^2$
— bibasique de cuivre.	$(CuO)^2C^4H^3O^3$
— tribasique de cuivre.	$^3C^4H^3O^3$

Deux seulement sont employés, l'acétate neutre ou verdet, et l'acétate bibasique appelé vert-de-gris.

Le premier se prépare en dissolvant le bioxyde de cuivre ou l'acétate bibasique dans l'acide acétique. Il cristallise en prismes verts, contenant un équivalent d'eau d'hydratation, soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. Il sert à la préparation du vinaigre radical. Bouilli avec du glucose, il se décompose et laisse déposer une poudre rouge de protoxyde de cuivre Cu^2O.

L'acétate bibasique se prépare dans le midi de la France en exposant à l'air des plaques de cuivre mouillées avec du vinaigre ou recouvertes de marc de raisin. Il se forme à la surface du cuivre, une couche bleu verdâtre d'acétate bibasique.

Acétate d'ammoniaque. — On emploie en pharmacie, sous le nom d'esprit de Mindererus ou d'acétate d'ammoniaque liquide, une dissolution d'acétate d'ammoniaque obtenue en saturant avec du carbonate d'ammoniaque de l'acide acétique à 1,02. Le mé-

dicament employé autrefois sous le nom d'esprit de Mindererus se préparait avec le vinaigre distillé et l'esprit volatil de corne de cerf. Cette dissolution, soumise à l'évaporation, dégage de l'ammoniaque et donne un sel acide qui cristallise en aiguilles radiées très-déliquescentes.

Acétate de soude. — Appelé autrefois terre foliée minérale, s'obtient en saturant le carbonate de soude par l'acide acétique.

Acétate de potasse. — Ce sel, appelé par les anciens chimistes terre foliée de tartre, s'obtient en saturant du carbonate de potasse par l'acide acétique et évaporant la vapeur jusqu'à siccité.

Il se présente sous la forme de paillettes blanches, onctueuses, très-déliquescentes. Il est soluble dans l'alcool et dans l'eau. Dissous dans l'acide acétique, il se transforme en biacétate.

Lorsqu'on distille un mélange d'acétate de potasse et d'acide arsénieux, on obtient un liquide fétide spontanément inflammable, que l'on connaît depuis longtemps sous le nom de liqueur fumante de Cadet. M. Bunsen a fait une étude complète de ce corps et a trouvé qu'il était formé en grande partie de cacodyle ou arséniure de méthyle.

VINAIGRE RADICAL

Acetum radicale.

Acétate de cuivre cristallisé, Q. S.

Introduisez le sel dans une cornue de grès, munie d'une allonge et d'un ballon tubulé, surmonté d'un long tube; chauffez progressivement, jusqu'à ce qu'il ne passe plus rien à la distillation.

Vous obtiendrez dans le récipient de l'acide acétique très-concentré, coloré en vert par la présence d'une petite quantité d'acétate de cuivre. Ce liquide sera purifié en le distillant de nouveau dans une cornue de verre. Les produits de cette seconde distillation seront d'autant plus riches en acide acétique qu'ils seront recueillis plus près de la fin de l'opération. On peut distiller jusqu'à siccité, mais il convient de fractionner les liquides recueillis, afin d'éviter que les soubresauts qui ont lieu sur la fin n'altèrent la totalité du produit, car ils risquent de faire passer un peu d'acétate de cuivre dans le récipient.

Les diverses fractions d'acide mélangées doivent donner un produit ayant une densité comprise entre 1,075 et 1,083 (de 10° à 13° B.).

L'acide acétique, ainsi obtenu, présente une odeur assez particulière, due à la présence de l'acétone ou esprit pyro acétique.

ACIDE ACÉTIQUE CRISTALLISABLE

Acide acétique pur.

Acidum aceticum purum.

Acétate de soude cristallisé. . . .	625 grammes.
Acide sulfurique à 1,84.	250

Placez l'acétate de soude dans une capsule de porcelaine, au bain de sable, et chauffez-le graduellement, de manière à lui faire perdre la totalité de l'eau qu'il renferme. Pulvérisez la masse dès quelle est refroidie, et introduisez-la dans une cornue tubulée de deux litres environ de capacité, à laquelle vous adapterez une allonge et un ballon-récipient. Versez alors l'acide sulfurique par la tubulure de la cornue, et bouchez immédiatement. Le mé-

lange s'échauffe, et une portion notable de l'acide acétique passe à la distillation.

Lorsque le dégagement commence à se ralentir, chauffez peu à peu la cornue en évitant de produire des soubresauts, jusqu'à ce que vous ayez recueilli 180 grammes environ de produit distillé. Rectifiez enfin ce produit en le distillant une seconde fois sur l'acétate de soude bien desséché.

L'acide acétique cristallise en lames qui restent solides jusqu'à la température de 16°. A cette température il entre en fusion, et forme un liquide incolore dont la densité est 1,063. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau, et donne lieu, dans ce cas, à une contraction particulière. Le maximum de densité correspond au mélange formé par un équivalent d'acide acétique et deux équivalents d'eau.

ACÉTATE DE POTASSE

$KO, C^4H^3O^3 = 98,1.$

Terre foliée de tartre.

Acetas potassicus.

Carbonate de potasse (sel de tartre) .	1000 grammes.
Acide acétique à 1,03	Q. S.

Dissolvez le carbonate de potasse par petites portions dans l'acide acétique ; agitez le mélange pour faciliter la dissolution ; laissez la liqueur faiblement acide ; filtrez et évaporez dans une bassine d'argent.

Lorsque la liqueur sera arrivée à un certain degré de concentration, vous verrez se former à sa surface une pellicule légère, boursouflée, dont l'épaisseur augmentera successivement. Rejetez cette pellicule sur le bord de la bassine, et quand la liqueur sera entièrement évaporée, laissez encore quelques instants l'acétate de potasse exposé à l'action de la chaleur afin de le bien dessécher, puis enfermez-le encore chaud dans des flacons que vous fermerez hermétiquement.

Quand on opère sur des quantités un peu considérables, il faut, lorsque la dissolution a été évaporée à pellicule, la diviser en petites parties que l'on évapore séparément à siccité.

Préparé comme il vient d'être dit, l'acétate de potasse doit être blanc, léger, sans odeur d'empyreume, très-déliquescent à l'air ; il ne doit point présenter de réaction alcaline, résultat que l'on obtient en maintenant toujours les dissolutions faiblement acides pendant l'évaporation.

ACÉTATE DE ZINC.

ZnO, $C^4H^3O^3$, 3HO = 118,5.

Acetas zincicus.

Sulfate de zinc.	100 gr.
Carbonate de soude.	110
Acide acétique à 1,03.	Q. S.

Faites dissoudre séparément le sulfate de zinc et le carbonate de soude dans la quantité d'eau nécessaire. Mêlez les deux liqueurs dans une grande capsule à la température de l'ébullition. Laissez déposer le carbonate de zinc qui s'est produit ; décantez la liqueur surnageante ; lavez le dépôt à plusieurs reprises avec de nouvelle eau distillée ; puis versez-y la quantité d'acide acétique nécessaire pour en opérer la dissolution. Concentrez cette dissolution par la chaleur et abandonnez la dans un lieu tranquille. Elle laissera déposer par le refroidissement des paillettes cristallines d'acétate de zinc.

L'acétate de zinc est un sel incolore, inodore, d'une saveur styptique. Il est très-soluble et contient 26,70 p. 100 d'eau de distillation.

SOUS-ACÉTATE DE PLOMB LIQUIDE.

Extrait de Saturne.

Subacetas plumbicus.

Acétate de plomb cristallisé.	3,000
Litharge pure réduite en poudre.	1,000
Eau distillée.	8,000

Mettez l'acétate de plomb et l'eau distillée dans une terrine que vous placerez au bain-marie ; quand le sel sera dissous, ajoutez la

litharge, et continuez à chauffer en agitant sans cesse jusqu'à ce qu'elle soit dissoute. La liqueur doit marquer à froid 1,32 au densimètre 35° (Baumé). Filtrez et conservez pour l'usage dans des flacons bouchés.

Le sous-acétate de plomb liquide doit être incolore. Traité par un excès d'ammoniaque, il doit donner un précipité blanc, sans aucune coloration de la liqueur surnageante.

PRODUITS DES LAURINÉES.

La famille des laurinées, quoique peu nombreuse, est une des plus intéressantes à étudier à cause du grand nombre de parties ou produits aromatiques qu'elle fournit à la pharmacie, à l'économie domestique et aux arts. Elle comprend des arbres ou des arbrisseaux à feuilles alternes, quelquefois opposées en apparence, ordinairement épaisses, fermes, persistantes, aromatiques et ponctuées; stipules nulles; fleurs hermaphrodites, monoïques, dioïques ou polygames; périanthe calicinal monosépale, à quatre ou six divisions imbriquées; disque charnu soudé avec le fond du périanthe, persistant, s'accroissant souvent avec le fruit; étamines périgynes, insérées sur plusieurs rangs à la marge du disque, en nombre quadruple, triple, double ou égal aux divisious du périgone; les filets sont libres, les intérieurs pourvus à la base de deux glandes pédicellées qui sont des étamines rudimentaires; les anthères sont adnées, à deux ou quatre lobes s'ouvrant de bas en haut par des valvules; ovaire libre, formé de trois folioles soudées, uniloculaire, ne contenant le plus ordinairement qu'un ovule pendant. Le fruit est une baie monosperme, accompagnée à la base par la partie entière du périanthe qui a persisté. La graine est inverse, recouverte par un épisperme chartacé, à hile transversal, à raphé se dirigeant obliquement vers la chalaze située à l'extrémité opposée. Elle renferme un embryon sans périsperme, orthotrope, composé de deux cotylédons charnus et huileux; la radicule est très-courte, rétractée, supère (Guibourt).

Les produits principaux fournis par cette famille sont le camphre, le sassafras et les cannelles.

Sassafras. — Le sassafras (*laurus sassafras*) est un grand arbre de l'Amérique méridionale, où il forme des forêts, surtout dans la Floride ; on le trouve aussi au Brésil. On emploie le bois de la racine et l'écorce. Le premier est en bûches de la grosseur du bras ou de la cuisse, d'une forme irrégulière. Son tissu est poreux et léger, il a une odeur forte spéciale et une couleur rosée ou jaunâtre.

L'écorce qu'on trouve dans le commerce séparée de la racine est épaisse, légère, cassante, rugueuse, d'un brun ferrugineux, lorsque l'épiderme grisâtre a été enlevé ; elle a une odeur forte, une saveur piquante et aromatique.

L'écorce et le bois contiennent en abondance une huile volatile, fluide, jaunâtre, plus pesante que l'eau, et dont la partie concrète dont la formule est $C^{20}H^{10}O^{4}$ est rangée par Malaguti parmi les essences oxhydrocarbonées indéterminées à côté du camphre, de l'essence d'anis et de thym.

Cannelles. — Il y a deux sortes principales de cannelles, la cannelle de Ceylan et celle de Chine.

Cannelle de Ceylan. — On cultive à Ceylan plusieurs cannelliers, mais celui qui fournit la cannelle officinale est le *cinnamomum zeilanicum.* C'est un arbre de 5 à 7 mètres de haut, le tronc a 30 à 40 centimètres de diamètre. Les feuilles sont presque opposées, ovales, oblongues, obtuses, les plus grandes ont de 11 à 14 centimètres de long sur 5 à 7 de large, mais il y en a de beaucoup plus petites. Ces feuilles sont lisses et coriaces ; elles offrent, outre la nervure du milieu, deux autres nervures principales qui partent, comme la première, du pétiole, s'arrondissent en se rapprochant du bord de la feuille, et se dirigent vers le sommet sans l'atteindre. Indépendamment de ces trois nervures, les feuilles les plus larges en offrent deux autres, tout près du bord. Les feuilles sèches ont une teinte brunâtre, due à l'oxygénation de l'huile volatile qu'elles renferment. Les fleurs sont petites,

jaunâtres, disposées en panicules terminales. Le fruit est un drupe ovale, assez semblable au gland du chêne, d'un brun bleuâtre, entouré à la base par le calice; il est formé à l'intérieur d'une pulpe verte et onctueuse et d'une semence à amande huileuse.

On cultive le cannellier à Ceylan dans de vastes terrains appelés champs de cannelle. On l'exploite jusqu'à trente ans et l'on fait deux récoltes par an. On coupe les branches âgées de plus de trois ans, on râcle l'épiderme grisâtre qui les recouvre, puis on fend l'écorce longitudinalement et on l'enlève; les tubes ainsi obtenus sont insérés les uns dans les autres et séchés au soleil. La cannelle de Ceylan, telle qu'on la trouve dans le commerce, est en faisceaux très-longs, composés d'écorces aussi minces que du papier, et renfermées en grand nombre les unes dans les autres. Elle a une couleur blonde, une saveur aromatique agréable, chaude et piquante. Elle donne à la distillation environ 8 gr. par kilog. d'une huile essentielle, à odeur suave et forte.

On trouve dans le commerce plusieurs sortes de cannelle, qui ressemblent à la cannelle de Ceylan et qu'on lui substitue souvent.

Cannelle de l'Inde ou du Malabar. — Produite par le cannellier de Ceylan que les Anglais ont naturalisé dans l'Inde. Cette cannelle ressemble beaucoup à la véritable cannelle de Ceylan, mais elle s'en distingue par une couleur plus pâle et une odeur moins forte; les écorces sont un peu plus épaisses et moins longues.

Cannelle de Cayenne. — Produite par le *cinnamomum zeilanicum*, cultivé à Cayenne. Elle présente les caractères de la cannelle de Ceylan et on la vend souvent comme telle. Cependant elle lui est inférieure, et l'on peut la distinguer à sa couleur plus pâle, presque blanche, et brunâtre par places, et à son odeur plus faible et moins persistante.

On trouve aussi dans le commerce les fleurs sèches du cannellier. On ne sait pas au juste quelle est l'espèce qui les fournit; quelques auteurs pensent qu'elles proviennent de l'arbre qui fournit la cannelle de Chine, mais Guibourt l'attribue au *cinnamomum perpetuoflorens*.

Cannelle de Chine. — Produite par le *laurus cassia.* Ce cannellier croît au Malabar, en Cochinchine, en Chine et dans les îles de la Sonde. Il s'élève à plus de 8 mètres; ses feuilles sont alternes, longues de 20 à 25 centimètres, et larges de 5 à 6, amincies à leurs deux extrémités ; triplinerviées. Cette sorte de cannelle est tirée de Chine par Canton. Elle est d'une couleur plus foncée que celle de Ceylan ; les écorces sont plus épaisses, moins longues, et non roulées les unes dans les autres ; sa saveur est chaude, piquante, et offre un goût de punaise. Elle fournit une huile volatile en plus grande abondance que la cannelle de Ceylan ; mais cette essence conserve l'odeur peu agréable de l'écorce. Ces essences sont formées du mélange variable de deux huiles volatiles. La principale dont la formule est $C^{18}H^{8}O^{2}$, a été considérée par MM. Liebig et Wœhler comme un hydrure de cinnamyle, en supposant l'existence du radical cinnamyle $C^{18}H^{7}O^{2}$. M. Berthelot a rangé l'essence de cannelle parmi les aldéhydes; c'est l'aldéhyde de l'alcool cinnanique. Elle possède en effet toutes les propretés des aldéhydes. Elle forme des composés cristallins avec les bisulfites alcalins et réduit l'azotate d'argent. Ainsi, on peut argenter des ballons en les remplissant d'une solution de nitrate d'argent dans l'eau distillée de cannelle. Elle se combine avec l'acide azotique concentré, avec l'ammoniaque, et forme avec ces deux corps des composés cristallins. Exposée à l'air, elle absorbe l'oxygène et se transforme en acide cinnamique $C^{18}H^{8}O^{4}$. Toutes ces propriétés la rangent parmi les aldéhydes à côté de l'essence d'amandes amères, aldéhyde de l'acide benzoïque.

Camphre. — C'est un principe immédiat de la nature des huiles volatiles qui existe dans un grand nombre de végétaux ; mais le camphre du commerce est produit par un arbre de la famille des laurinées, le *laurus camphora* ou *camphora officinarum.* arbre élégant, dont le port ressemble assez à celui du tilleul et qui croît dans les régions les plus orientales de l'Asie, et principalement en Chine et au Japon.

On réduit en copeaux le tronc, les branches et les racines de l'arbre; on les fait bouillir avec de l'eau dans des pots de fer recouverts de chapiteaux garnis intérieurement de paille de riz, sur laquelle le camphre vient se condenser. C'est le camphre brut ;

c'est en cet état qu'on l'envoie en Europe, où il est raffiné. On met le camphre brut dans des matras à fond plat placés sur un bain de sable et entièrement recouverts de sable. On chauffe graduellement jusqu'à fondre le camphre et le faire entrer en légère ébullition ; on l'entretient en cet état jusqu'à ce que toute l'eau qu'il contient soit évaporée. Alors on découvre peu à peu le haut du matras en retirant le sable, de manière à le refroidir et à permettre au camphre de s'y condenser. On continue ainsi jusqu'à ce que le matras soit entièrement découvert, et l'on attend que l'appareil soit complétement refroidi pour en retirer le pain de camphre.

Le camphre raffiné est en pains de 1 à 2 kil. ; il est blanc, onctueux au toucher, fragile, sa cassure est brillante, sa texture cristalline ; il a une saveur chaude et piquante, une odeur vive et pénétrante ; sa densité est 0,98. Il a pour forme cristalline le prisme hexagonal régulier, très-court, surmonté par une pyramide hexagonale tronquée par une large base. Il fond à 175° et bout à 204°, il brûle avec une flamme fuligineuse; à l'air il peut se volatiliser complétement. Il est doué d'une certaine élasticité qui le rend difficile à pulvériser ; pour le faire aisément, il faut l'humecter avec de l'alcool ou de l'éther. Il est peu soluble dans l'eau ; cependant celle-ci en dissout environ 2 grammes par litre et acquiert fortement l'odeur et la saveur camphrée. L'eau chargée d'acide carbonique dissout une proportion de camphre beaucoup plus grande. La proportion du camphre dissous est encore augmentée si on le fait bouillir longtemps avec l'eau. L'alcool, l'éther et l'acide acétique concentrés dissolvent très-bien le camphre, ainsi que le chloroforme, les huiles fixes et volatiles, les graisses et les résines fondues. La dissolution alcoolique de camphre est dextrogire, tandis que celle du camphre, tirée de la matricaire, est lévogire, et celle du camphre de lavande constitutionnellement inactive. En mêlant une dissolution de camphre dextrogire avec une dissolution de camphre lévogire, on obtient un troisième camphre inactif par compensation que M. Chautard appelle, par analogie, camphre racémique.

La formule du camphre est $C^{20}H^{16}O^{2}$. On connaît une autre espèce de camphre, appelé camphre de Bornéo ; il est fourni par

un arbre de la famille des guttifères, le *dryabalanops camphora.* On n'en possède en Europe que quelques échantillons ; c'est une substance cristalline, incolore, transparente qui fond à 195° et bout à 215°, sa composition est représentée par la formule C^{20} $H^{18}O^{2}$. On trouve avec le camphre du Japon une essence liquide appelée essence de camphre, dont la formule est $C^{20}H^{16}O$, et le *digabalanops camphora* contient aussi un camphre liquide isomère avec l'essence de térébenthine, dont la formule est $C^{20}H^{16}$.

Tous ces produits sont évidemment dérivés de ce carbure d'hydrogène $C^{20}H^{16}$ par des phénomènes d'hydratation et d'oxydation. $C^{20}H^{16} + H^{2}O^{2} = C^{20}H^{18}O^{2}$ camphre de de Bornéo ou alcool campholique; $C^{20}H^{18}O^{2} + O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{20}H^{16}O^{2}$ camphre du Japon, aldéhyde de l'alcool campholique.

Du reste, avec un des termes de la série, on peut préparer tous les autres. Ainsi le camphre de Bornéo, alcool campholique qui jouit de la propriété caractéristique des alcools de former des éthers avec les acides chlorhydrique, benzoïque, stéarique, soumis à une action oxydante, se change en aldéhyde campholique ou camphre du Japon. L'acide azotique peut opérer cette transformation. Traité par l'acide phosphorique anhydre, l'alcool campholique perd $H^{2}O^{2}$ et reproduit le carbure d'hydrogène $C^{20}H^{16}$. De même, avec le camphre du Japon on peut produire le camphre de Bornéo. Si on chauffe du camphre du Japon avec une solution alcoolique de potasse ou de soude, il se forme de l'alcool campholique et de l'acide camphorique qui reste combiné avec la potasse ou la soude.

$2 (C^{20}H^{16}O^{2}) + 2HO = C^{20}H^{18} O^{2} + C^{20}H^{16}O^{4}$ (Berthelot). Le camphre traité par 10 parties d'acide sulfurique hydraté additionné d'eau se sépare, après quelque temps, sous forme d'une huile liquide isomérique avec le camphre. Le camphre se dissout à froid dans l'acide azotique concentré, mais le mélange se sépare en deux parties ; la partie surnageante, qui ressemble à de l'huile, est une combinaison de camphre et d'acide azotique. Cette combinaison est détruite par l'eau, qui en précipite immédiatement le camphre. A chaud, l'acide azotique transforme le camphre en acide camphorique $C^{10}H^{8}O^{4}$.

POUDRE DE SASSAFRAS.

Pulvis sassafras.

Racine de sassafras officinal. . . . . . Q. S.

Préparez comme la poudre de quassia, en ayant soin, à cause de la qualité fortement aromatique du sassafras, que la température de l'étuve n'excède pas 40°, et que la racine râpée n'y séjourne pas plus de douze heures.

EAU DISTILLÉE DE CANNELLE.

Hydrolatum cinnamomi.

Cannelle de Ceylan. 1,000
Eau. . . . . Q. S.

Concassez l'écorce de cannelle, laissez-la macérer pendant douze heures dans l'eau, et distillez pour obtenir

Produit distillé. . . . . 4,000.

TEINTURE DE CANNELLE.

Tinctura de cinnamomo.

Cannelle de Ceylan en poudre demi-fine. . 100
Alcool à 80°. . . . . Q. S.

Opérez par déplacement, comme pour la teinture de quinquina, de manière à obtenir 5 parties de liqueur pour une de substance.

HUILE CAMPHRÉE.

Liniment camphré.

Oleum camphoratum.

Camphre râpé.. . . . . 100 gr.
Huile d'olive. 900

Divisez le camphre peu à peu dans l'huile, et quand la dissolution sera opérée, filtrez.

POMMADE DE LAURIER.

Onguent de laurier.

Pomatum laurinum.

Feuilles récentes de laurier.	500 gr.
Baies de laurier.	500
Axonge.	1000

Contusez les feuilles et les baies de laurier, et faites les chauffer avec la graine sur un feu modéré jusqu'à ce que toute l'humidité soit dissipée. Passez avec forte expression, laissez refroidir lentement, séparez le dépôt ; liquéfiez de nouveau la pommade, et quand elle sera à moitié refroidie, coulez-la dans un pot.

Vu : bon à imprimer,
Le directeur de l'École,
BUSSY.

Permis d'imprimer.
Le Vice-recteur de l'Académie de Paris,
A. MOURIER.



Paris. — Imprimé par E. Thunot et Cie, 26, rue Racine.